

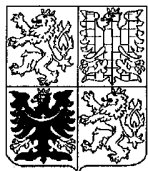
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 2045

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.12.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19753723**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/07498**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/29751**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 18/24

C 08 G 18/48

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Haas Peter, Hann, DE;

Brecht Klaus, Burscheid, DE;

Ruckes Andreas, Langenfeld, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby celulárních plastů

(57) Anotace:

Způsob výroby tvarovaných plastů na bázi polyuretanů z polyether-polyolů a isokyanátových předpolymerů za použití vody jako nadouvadla a za použití speciální katalýzy se zlepšeným výtěžkem plynu a zlepšenými reakčními vlastnostmi.

JUDr. Miloš VŠETEČKA
advokát
120 00 PRAHA 2, Nářkova 2

Způsob výroby celulárních plastů

Oblast techniky

Vynález se týká výroby tvarovaných plastů na bázi polyurethanu z polyetherpolyolů a isokyanátových předpolymerů za použití vody jako nadouvadla a za použití specifické katalýzy se zlepšeným výtěžkem plynu a zlepšenými reakčními vlastnostmi.

Dosavadní stav techniky

Výroba případně celulárních tvarovaných plastů na bázi polyurethanu (PUR) se zhutněným povrchem patří již dlouho ke stavu techniky, jako je US-A 40 65 410, US-A 42 18 543, 37 26 952, 13 65 215, 40 33 912, 40 24 090, 40 58 492, 40 98 731, 44 77 602, EP-A 17 928, 44 481 a DE-A 31 33 859.

Tyto tvarované plasty byly také používány řadu let pro výrobu podrážek obuvi. Obejití se bez použití určitých, halogen obsahujících nadouvadla, jako je monofluortrichlormethan (R 11) nebo sekundární produkty R 141b a R 134a a nadouvání vodou vede k technickým problémům, které nebyly doposud úplně vyřešeny.

Jestliže je použita voda, vznikají obzvláště následující problémy a potíže: Doba zdržení při tvarování s pozdím rozměrové stability v důsledku tendence se rozpínat nebo narůstat, protože tvarové díly při dřívějších, obvykle používaných časech, ještě nemohou být vystaveny zatížení; toto může být kompenzováno delšími časy zdržení při tvaro-

vání, ale výsledkem je pokles produktivity.

Další veličinou je užší poměr zhutnění, tj. kvocient surové hmotnosti tvarového dílu a surové hmotnosti volné pěny. Zatímco byly dříve používány stupně zhutnění až do 2,8, poměr pro vodu je podle zkušeností mezi 1,7 a 2,1. Při vyšších hodnotách je výsledkem rozpínání a při nižších hodnotách jsou výsledkem problémy s plněním formy.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že použitím určitých kovových katalyzátorů může být dosaženo vysokého výtěžku plynu s vodou jako nadouvadlem a zůstávají zachovány dříve dosahované dobré mechanické vlastnosti.

Předmětem předloženého vynálezu je způsob výroby celulárních tvarovaných plastů na bázi polyether-polyurethanu vypěněním ve formě reakční směsi z

- A) nejméně jedné polyether- a/nebo polyester-polyolové složky s vyšší molekulární hmotností,
- B) isokyanátové složky,
- C) prodlužovačů řetězců,
- D) nadouvadla,
- E) aminových a kovových aktivátorů a
- F) dalších známých pomocných látek a přísad

udržováním charakteristického indexu 70 až 130, jehož podstata spočívá v tom, že se jako nadouvací složka D) použije voda, případně s přidáním organických nadouvaladel a složka aktivátoru E) obsahuje sloučeninu cínu obecného vzorce (I)



ve kterém

R^1 , R^2 značí identické nebo různé alkylové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy nebo arylové zbytky s 6 až 10 uhlíkovými atomy nebo arylalkylové zbytky a

n značí číslo od 1 do 4, výhodně 1, 2, 3 nebo 4.

Složka polyether-polyolu A) s vyšší molekulární hmotností má průměrnou OH-funkcionalitu 1,95 až 2,95 a je výhodně směsí

Aa) nejméně jednoho polyether-polyolu s OH-číslem v rozsahu 21 až 112, který je získán alkoxyací bifunkčního startéru, například propylenoxidem jakož i ethylenoxidem s převážně primárními OH skupinami

a

Ab) nejméně jednoho polyether-polyolu s OH-číslem v rozsahu 20 až 56 a s funkcionalitou startéru 2,5 až 3,5, který je získán alkoxyací odpovídajícího

startéru nebo směsí startérů, například propylenoxidem a ethylenoxidem s převážně primárními OH koncovými skupinami.

Tyto polyoly mohou obsahovat obvyklá plniva, která jsou získána roubováním pomocí styrenu/akrylonitrilu nebo ve formě disperzí polymočoviny adicí diaminů a diisokyanátů do polyolů.

Složka polyisokyanátu B) je předpolymer s obsahem NCO 10 až 25 % hmotnostních. Složka je připravena reakcí i) diisokyanátodifenylmethanu s ii) složkou polyolu s rozsahem OH-čísla 20 až 112 a s průměrnou OH funkcionalitou 2,0 až 2,5, přičemž složka i) může obsahovat karbodiimidové skupiny.

Glykoly, jako je 1,2-ethandiol a 1,4-butandiol a podobně, jsou používány jako složka C).

Jako aktivátory D) na aminové straně přicházejí v úvahu triethylendiamin, N-methylimidazol a N,N-dimethylbenzylamin, které mohou být také částečně neutralizovány, jakož i popřípadě známé cínaté nebo cíničité karboxyláty nebo merkaptidy.

Jako další pomocné látky a přísady F), které mohou být případně používány, je možno uvést povrchově aktivní látky, pěnové stabilizátory, celulární regulátory, oddělovací činidla, barviva, pigmenty, hydrolyzační stabilizátory, protiplísňové a protibakteriální látky, světelné a oxidační stabilizátory nebo antistatické prostředky.

Pro provedení způsobu podle vynálezu jsou výchozí ma-

teriály používány v množstvích, která odpovídají isokynátovému charakteristickému indexu 70 až 130, obzvláště 90 až 110. "Isokyanátový charakteristický index" je zde chápán jako kvocient počtu isokyanátových skupin a počtu skupin, které jsou reaktivní vůči isokyanátovým skupinám, vynásobený stem.

Postup provedení způsobu podle vynálezu je analogický s dříve známými postupy. Všeobecně to znamená, že složky A) a C) až F) se spojí na "polyolovou složku" a reagují s polyisokyanátovou složkou B) v jednom stupni v uzavřené formě, například uzavřené formě z kovovu nebo plastu, přičemž jsou používány obvyklé dvousložkové mísící jednotky. Množství reakční směsi, zavedené do formy a také množství vody, použité jako nadouvadla, je vybráno v rozsahu výše uvedených rozmezí tak, aby tvarované pěnové hmoty měly surovou hustotu 150 až 1000 kg/m³. Produkty způsobu podle vynálezu jsou polotuhé pěnové hmoty se zhutněným povrchem, tj. jejich Shore A tvrdost podle DIN 53 505 je v rozsahu od 15 do 75.

Jejich nejdůležitější obor použití je výroba obuvi, například pro pěnové podrážky obuvi nebo vsazené části obuvi.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech byl udržován isokyanátový charakteristický index 100. Mechanické vlastnosti byly stanoveny na testovacích vzorcích s rozměry 20 x 20 x 1 cm. Všechny procentické údaje se vztahují na hmotnostní procenta.

Výchozí materiály

A) Polyetherpolyol

- A1) Polyetherpolyol s OH-číslem 28 se 70 % propylenoxidu a 30 % ethylenoxidu a převážně primárními OH skupinami a s propylenglykolem jako startérem,
- A2) Polyetherpolyol s OH-číslem 25 s 80 % propylenoxidu a 20 % ethylenoxidu a převážně primárními OH skupinami a s trimethylpropanem jako startérem,
- A3) Polyetherpolyol s OH-číslem 56 z propylenoxidu s propylenglykolem jako startérem,
- A3) Polyetherpolyol s OH-číslem 56 z propylenoxidu s trimethylpropanem jako startérem,

B) Polyisokyanát

- B1) Předpolymer, připravený reakcí 56 hmotnostních dílů 4,4'- diisokyanátdifenylmethanu (MDI) a 2 hmotnostních dílů modifikovaného MDI s obsahem NCO 30 %, připraveného částečnou karbodiimidací a směsí polyolů ze 37 hmotnostních dílů polyolu A3) a 5 hmotnostních dílů polyolu A4) , přičemž se dosáhne obsahu NCO 17,5 % ,

C) Katalyzátor podle vynálezu
Dibutylcínsulfid.

12.45 g oxidu dibutylcínoxidu se přidá do roztoku 24 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 200 ml vody a 5 ml ethanolu a pak se po kapkách přidá 12 g kyseliny octové. Směs se míchá při teplotě místnosti po dobu jedné hodiny, pak se přidá 100 ml methylenchloridu, směs se protřepe a rozdělí. Po zahuštění se získá 9,8 g dibutylcínsulfidu.

Analýza: S stanovená : 12,5; vypočtená : 12,3 %,
molekulární hmotnost 795 g/mol (osmometricky);
 $n = 3$; monomerní molekulární hmotnost 264 g.

Tabulka 1

Složka/příklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Polyol A1	76.5							>	
Polyol A2	10							>	
1,4-Butandiol	12							>	
1,2-Ethandiol	1							>	
Triethylendiamin	0.3							>	
Stabilizátor. DC 190 (firma Air Produkts)	0.2							>	
Voda	0.35	0.3	0.35	0.35	0.3	0.35	0.35	0.35	0.40
Dibutylcínulfid (podle vynálezu)	0.03	0.03	-	-	-	0.06	0.09	-	-
Dibutylcínmerkaptid	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.02	0.02	0.08	0.02
Prep.B1	90	88	90	90	88	90	90	90	92
Surová hustota (volná) (kg/m ³)	284	304	340	340	360	268	260	340	283
Surová hustota (forma) (kg/m ³)	550							>	>
Kompresní poměr	1.93	1.8	1.62	1.62	1.52	2.05	2.1	1.62	1.94
Shore A	52	52	50	51	52	51	50	50	49
Uvolnění z formy po 3 min.	-	-	-	-	-	+	+	-	-
4 min.	+	+	-	-	-	+	+	-	-
5 min.	+	+	-	-	+	+	+	+	-
6 min.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
bez prasknutí fólie (+) s prasknutím fólie (-)									
Startovací doba	19	18	19	16	17	18	18	15	19
Doba tuhnutí s.	37	32	37	36	32	25	35	30	38
Doba narůstání s.	50	50	50	48	50	50	50	50	55
Doba táhnutí s.*	75	70	90	90	78	65	63	75	98

* Doba až do prodloužení při zlomení nejméně 300 %, která je obvyklá pro konečný elastomer

Dibutylcínsulfid, jako katalyzátoru podle vynálezu, dává vyjimečně vysoký výtěžek plynu, přičemž startovací doba zůstává prakticky nezměněna dokonce i při vyšších koncentracích. Výhodný průběh nadouvací reakce dokonce také umožňuje snížení množství vody bez významného zvýšení surové hustoty volné pěny v porovnání s katalýzou bez dibutylcínsulfidu. Výsledkem je možnost nastavení poměru zhutnění okolo 2,0, který je ideální pro systémy vodou nadouvaných podrážek. Problémy, jako je rozměrová stabilita nebo plnicí vlastnosti formy, mohou být v důsledku toho také ovládány. Stavba polymeru končí brzy s nezměněnou startovací dobou, takže je možné dosáhnout celkově kratších časů uvolnění z formy bez snížení kritické startovací doby pro formulaci. Toto je vždy pozorováno při použití běžných aktivátorů. Tak příklady 2, 6 a 7 ukazují konstantní startovací dobu, tedy latentní chování aktivace podle vynálezu navzdory zvýšení množství dibutylcínsulfidu.

Vhodnost katalýzy podle vynálezu je dále ukázána tabulkami 2 a 3 níže.

Cílem spolehlivé výroby, například podrážek obuvi, by měl být rozsah tolerance pro smršťování (zkrácení) podrážky v nejlepším případě 0, maximálně 0,5 %, protože nástroje jsou nastaveny na tuto hodnotu. Jestliže je použita jako nadouvadlo voda, nastává od určitého množství vody (asi 0,35 dílu) opačný efekt, totiž nárůst (roztažení) tvarované hmoty. Tento průtah má často za následek nepoužitelnost podrážky, protože nárůst je různý v podélném a příčném směru.

Tabulka 2

Požadovaný rozsah tolerance smršťování 0 až maximálně 0,5 %

Příklad	1	2	3	4	5	6	7	8	9
po 3 min.	ne	ne	ne	ne	ne	ano	ano	ne	ne
po 4 min.	ano	ano	ne	ne	ne	ano	ano	ne	ne

Tabulka 3

Zvětšení tvarovaného dílu o 0,5 % po době zdržení ve formě 6 minut

1	2	3	4	5	6	7	8	9
ne								ano

Příklady 6 a 7 ukazují obzvláště vyjimečně dobrý celkový výtěžek a kromě toho může být hmota uvolněna z formy po 3 minutách s rozměrovou stabilitou, přičemž smrštění již odpovídá ideálnímu stavu.

Běžná katalýza, jako v příkladu 9, stále ještě vykazuje nárůst (roztažení) tvarového dílu po době setrvání ve formě 6 minut.

STŘEDNÍ PRŮMYŠLOVÁ
VŠETKOVÁ
120 00 PRAHA 2, HÁJEK 2

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby celulárních tvarovaných plastů na bázi polyether-polyurethanu vypěněním ve formě reakční směsi z

- A) nejméně jedné výšemolekulární polyetherpolyolové a/nebo polyesterpolyolové složky,
- B) isokyanátové složky,
- C) prodlužovačů řetězců,
- D) nadouvadel,
- E) aminových a kovových aktivátorů a
- F) dalších známých pomocných látek a přísad,

v y z n a č u j í c í s e t í m , ž e s e j a k o n a d o u v a c í složka D) použije voda, popřípadě s přidavkem organických nadouvacích činidel a aktivátorová složka E) obsahuje sloučeninu cínu obecného vzorce (I)



ve kterém

R^1, R^2 značí identické nebo různé alkylové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy, arylové zbytky se 6 až 10

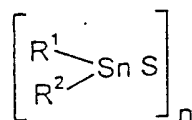
uhlíkovými atomy nebo arylalkylové zbytky a

n značí číslo od 1 do 4,

přičemž výchozí materiály se nechají reagovat za dodržení NCO-indexu 70 až 130 .

2. Způsob podle nároku 1 ,

v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e se jako nadouvací složka D) použije voda nebo voda a organická nadouvací činidla a aktivátorová složka E) obsahuje sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

R¹ a R² značí identické nebo různé alkylové zbytky s 1 až 6 uhlíkovými atomy a

n značí číslo od 1 do 4.